

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) **Patentschrift**

(11) **DE 37 32 281 C2**

(51) Int. Cl. 5:

C04B 11/02

C 04 B 11/00

C 04 B 11/024

C 04 B 28/14

A 62 D 3/00

(21) Aktenzeichen: P 37 32 281.8-45
(22) Anmeldetag: 25. 9. 87
(43) Offenlegungstag: 6. 4. 89
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 18. 10. 90

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:

Graucob, Heinrich, 3033 Schwarmstedt, DE

(74) Vertreter:

Arendt, H., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 3000 Hannover

(61) Zusatz in: P 39 08 984.9

(72) Erfinder:

gleich Patentinhaber

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 31 17 662 A1

(54) Verfahren zum Kompaktieren von Gips und Abfallstoffen mit Gips als Bindemittel

DE 37 32 281 C2

DE 37 32 281 C2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Kompaktieren von Gips-Dihydrat durch Verpressen des Materials vor der Dehydratisierung in feuchtem Zustand zu Formlingen mit 3 bis 20 Masse% Feuchte und Behandlung der Formlinge unter Druck und Temperatur in einem Autoklaven.

Auf Grund steigenden Wohlstandes fallen immer mehr Abfallprodukte an, die eingelagert werden müssen. Die einfache Einlagerung von losem Material hat den Nachteil, daß auch schwach wasserlösliche Stoffe auf der Deponie auslaugen, d.h. daß das Eluat in das Grundwasser gelangt. Auf der Deponie sind daher besondere Vorkehrungen zu treffen, um zu verhindern, daß die zum Teil giftigen Stoffe durch Eluation in das Grundwasser gelangen. Dies geschieht einmal durch Abdichtung der Deponie bei Einlagerung von losen Abfallstoffen, zum anderen durch vorherige Kompaktierung der Stoffe mit anschließender Einlagerung. Durch die Kompaktierung verringert sich die Oberfläche und damit die Möglichkeit der Eluation auf einen Bruchteil.

Bei der Rauchgasentschwefelung mit Kalk fallen große Mengen an Rauchgasentschwefelungsanlagengips, sogenannter REA-Gips, an. Diese Mengen an REA-Gips können von der Baustoffindustrie, einschließlich der Zementindustrie, nicht aufgenommen werden. Nach Umstellung aller Kohlekraftwerke auf Rauchgasentschwefelung in der Bundesrepublik rechnen Experten mit einem REA-Gipsanfall von über 6 Mio. t p.a., während die Baustoffindustrie mit abflauender Tendenz 3 Mio. t p.a. aufnehmen kann.

Auch gibt es REA-Gipsarten, die so stark mit anderen Stoffen belastet sind, daß sie sich für die Herstellung von Gipsbaustoffen und Baugipsen nicht eignen. Der Einsatz bei der Zementherstellung ist auf Grund schädlicher Beimengungen ebenfalls nicht möglich. Hier sind es besonders die REA-Gipse, die bei der Entschwefelung von Braunkohlenfeuerungsanlagen anfallen.

Bei der Deponierung dieser Gipse werden u.a. Verfahren angewendet, die Zusätze von Sand, Kalk und hydraulischen Bindemitteln vorsehen, um diese Gipse zu kompaktieren, d.h. zu mischen und anschließend unter Verdichtung in eine Deponie einzubauen. Weiterhin fallen als Abfallstoffe große Mengen an Verbrennungsrückständen (Aschen) an, die sich in den nächsten Jahren noch um 1 Mio. t p.a. vergrößern werden. Diese Aschen können nur zu einem Teil von der Baustoffindustrie aufgenommen werden. Die weiteren Absatzmöglichkeiten sind begrenzt. Ein großer Teil dieser Aschen läßt sich wegen vorhandener schädlicher Bestandteile überhaupt nicht verwenden. Sie müssen deponiert werden. Hierzu zählen insbesondere Aschen aus der Braunkohlenverbrennung, Aschen aus Müllverbrennungsanlagen und Aschen aus Klärschlammverbrennungsanlagen.

Moderne Feuerungsanlagen mit zirkulierender Wirbelschicht (ZWS) und niedrigen Verbrennungstemperaturen zur Verhinderung von Stickoxid bedingen Gemische von Asche und stark gebranntem Gips als Abfallstoffe.

Alle diese Aschen müssen deponiert werden.

Um Gips zu kompaktieren bzw. um Gips als Bindemittel für zu kompaktierende Abfallstoffe zu verwenden, wird dieser Gips, der als Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$) anfällt, allgemein zu Hemihydrat nach den bekannten Verfahren dehydratisiert und einer Mahltrocknung unterzogen. Anschließend wird das Hemihydratpulver mit Wasser angemischt, in Formen gegossen und nach Er-

starrung entschalt. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das Halbhydrat mit dem für die Dihydratbildung erforderlichen Wasser mit einem Druck von 100 bis 500 Atm zu pressen. Nach der Literatur sollen dabei harte Gipsmassen entstehen.

Nach den bekannten Verfahren zur Herstellung von Gips-Beton kann das Hemihydratpulver mit zu kompaktierenden Abfallstoffen gemischt, mit Wasser versetzt und in Formen gegossen oder verpreßt werden.

Für diese bekannten Verfahren ist die Dehydratisierung des Gipes vor der Formgebung notwendig. Zur Beseitigung von Abfallstoffen sind sie zu aufwendig. Auch zur Herstellung von Massenbaustoffen sind diese nicht geeignet.

Bei der Dehydratisierung von Gips werden verschiedene Verfahren angewendet, u.a. auch die sogenannte Autoklavierung. Dihydrat wird in einem Autoklaven unter Dampfdruck und Temperatur zu Hemihydrat. Nach dem Stand der Technik erfolgt Rühren während der

Autoklavierung und dann die Mahltrocknung zu Pulver. Das Pulver wird dann in üblicher Weise s.o. weiterverarbeitet. Nach einem weiteren bekannten Verfahren zur Dehydratation von Gips wird ähnlich der Autoklavierung in der Kalksandindustrie der in den Autoklaven eingebrachte gepreßte Formling aus Gips-Dihydrat in diesem auf die für die Dehydratation erforderliche Temperatur gebracht. Die Wärmeübertragung erfolgt durch Konensation des Dampfes am und im Formling (Kapillarkondensation). Der Formling nimmt Wasser auf. Die

noch im Formling befindliche Luft unterliegt einer Ausdehnung entsprechend der steigenden Temperatur.

Bei der nun folgenden Dehydratation des Gipes wird Kristallwasser frei. Durch die steigende Wassermenge (Haftwasser und frei gewordenes Kristallwasser), die sich bei Temperaturerhöhung ausdehnt, und durch die Ausdehnung der Luft im Formling bekommt dieser Gefügestörungen.

Wird der Autoklav nach Beendigung des Dehydrationsprozesses abblasen, d.h. der Druck bis auf Atmosphärendruck reduziert, kommt es zu einer Verdampfung des Haftwassers, da die Temperatur des Formlings höher ist als die zu dem fallenden Druck gehörige Satteldampftemperatur bzw. Verdampfungstemperatur. Da

der Formling jedoch am Ende der Dehydrationsphase noch über keinerlei Festigkeit verfügt (ein Kalksandstein z.B. hat zu Beginn des Abblasens bereits 80% seiner Festigkeit), zudem noch höhere Feuchtigkeit als zu Beginn der Dampsbehandlung aufweist, kommt es auch in dieser Phase der Behandlung zur Deformation des

Formlings, bzw. zu Festigkeitsminderungen durch Gefügestörung (Risse). Durch den gleichzeitig mit sinkender Temperatur sinkenden Druck im Autoklaven dehnt sich die im Formling vorhandene Luft aus, da der Formling innen eine höhere Temperatur als die Temperatur im Autoklaven aufweist.

Der Wärmedurchlaßwiderstand des Formlings verhindert ein gleichmäßiges Sinken der Temperaturen Formling/Autoklav. Der in dieser Phase noch keinerlei Festigkeit aufweisende Formling unterliegt wiederum einer Gefügestörung durch die sich ausdehnende Luft.

Auch durch das Verfahren zur Herstellung von Formsteinen aus Gips-Dihydrat nach der DE 31 17 662 A1 können die vorgenannten Nachteile nicht behoben werden. Nach der Offenlegungsschrift wird eine Rohmasse aus Gips-Dihydrat in feuchtem Zustand verpreßt und anschließend hydrothermal bei einer Temperatur bis 473K behandelt, umgesetzt und anschließend abgekühlt. Gegebenenfalls können die Rohlinge vor der Behand-

lung im Autoklav an der Luft getrocknet werden. Zwar sollen die Formkörper nach dem Abkühlen eine Festigkeit von 28 N/mm^2 besitzen, die aus den beschriebenen Gründen sich zwangsläufig einstellenden Gefügestörungen sind in diesem Verfahren jedoch nicht zu umgehen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu schaffen, mit dessen Hilfe die bei der Rauchgasentschwefelung anfallenden Gipse ohne weitere Zusätze kompaktiert als Baustoff und auch als Bindemittel für Abfallstoffe verwendet werden können, ohne daß der zu kompaktierende Gips nach der Dehydrierung und anschließenden Hydratation (völlige Umkristallisierung) Gefügestörungen zeigt oder die ihm gegebene Form verliert. Die Erfindung als Lösung dieser Aufgabe zeichnet sich dadurch aus, daß die Formlinge zu Beginn des Aufheizens im Autoklaven einem vorgegebenen Luftvordruck als Partialdruck Luft ausgesetzt werden und dieser während der gesamten Aufheiz- und Haltezeit sowie bei Beginn und während der Abkühlungsphase durch Zugabe weiterer Luft im Autoklaven so aufrechterhalten wird, daß die durch Teilhydratation des gebildeten Alpha-Hemihydrats entstandene Festigkeit ausreicht, die bei der Resthydratisierung auftretenden Kräfte ohne Gefügestörung des Formlings zu kompensieren. Die Resthydratisierung, d.h. die Aushärtung der Formlinge unter atmosphärischen Bedingungen während 10 Tagen kann dann ohne Gefügestörung des Formlings vor sich gehen.

Der anzuwendende Preßdruck beträgt 80 bis 400 kp/cm². Vor der Verpressung wird dem Gips in Form von Dihydratpulver Wasser zugestellt, da sich Verformungswilligkeit und spätere Dichte mit steigender Wasserzugabe erhöhen.

Bei gleichem Trockenmassengewicht wurde das Volumen des Formlings mit steigender Wasserzugabe geringer.

Bei 15% Feuchte war bei den Versuchen die Feuchtigkeitsgrenze erreicht, es erfolgte Umschlag, d.h. die Preßmasse wurde zu naß. Eine weitere Volumenverringerung bei gleichem Trockenmassengewicht war nicht mehr möglich. Die Feuchtigkeitsangabe bezieht sich auf das Haftwasser, nicht auf das Kristallwasser des Dihydrates.

Vorzugsweise wird nach dem Einbringen der Formlinge in den Autoklaven dieser mit einem Luftvordruck von 1 bar bis 8 bar, vorzugsweise 3 bar, versehen. Anschließend erfolgt der Einlaß von Dampf zur Aufheizung. Der Partialdruck-Dampf in diesem Dampf/Luft-Gemisch beträgt entsprechend einer Temperatur von 120° bis 200°C 2 bar bis 16 bar.

Durch den Luftvordruck, der mit steigender Temperatur größer wird, wird die Luft im Formling, die sich durch Erwärmung ausdehnt, zusammengepreßt und das sich ausdehnende Haftwasser kann in den freiwerden den Raum eindringen, ohne den Formling zu zerstören bzw. dessen Gefüge zu verändern.

In einem Autoklaven mit direkter Dampfbeheizung löst sich jedoch die im Dampf/Luftgemisch befindliche Luft im Kondensat und wird fortlaufend mit dem sich am Boden sammelnden Kondensat abgeführt.

Hierdurch sinkt der Partialdruck Luft im Dampf/Luft-Gemisch. Bei gleichbleibendem Druck des Dampf/Luft-Gemisches durch weitere Dampzfzufuhr steigt die Temperatur im Autoklaven an.

Bei der Autoklavierung von Kalk/Sandgemischen bildet sich unter dem Einfluß von steigender Temperatur und steigendem Druck bei hoher Feuchte Calciumhy-

drosilikat (CHS), d.h. der Formling beginnt sich zu verfestigen. Der sich langsam abbauende Partialdruck-Luft (Luftabfluß über Kondensat) verursacht eine Temperaturhöhung im Autoklaven, da bei gleichbleibendem Druck durch weitere Dampzfzufuhr der Partialdruck Dampf ansteigt und damit auch die Temperatur.

Die durch die Ausdehnung der Luft im Formling durch Temperaturhöhung verursachten Kräfte können von der sich bereits gebildeten Festigkeit des Formlings aus den CSH-Phasen ohne Gefügestörung aufgenommen werden.

Ein Formling aus Gips-Dihydrat verfügt jedoch in dieser Phase, Aufheizen und unter gleichem Druck/Temperatur halten (Haltezeit), über keinerlei Festigkeit. Zusätzlich tritt Kristallwasser aus dem Dihydrat aus, das sich lt. Literatur am Alpha-Hemihydrat anlagert.

Erfindungsgemäß wird während der Aufheiz- und Haltezeit der Luftvordruck als Partialdruck Luft durch weitere Lufteinlage in den Autoklaven aufrecht erhalten, bzw. noch erhöht, um den Luftverlust (Lösung der Luft im Kondensat) auszugleichen oder den Partialdruck Luft noch zu erhöhen.

Eine Temperaturerhöhung durch steigenden Partialdruck Dampf wird hierdurch vermieden.

Der Formling unterliegt daher nicht der Beanspruchung durch die sich innerhalb des Formlings durch steigende Temperatur ausdehnende Luft, da der steigende Außendruck die Wärmedehnung der Luft im Inneren des Formlings verhindert. Daher kommt es zu keiner Gefügestörung. Der Vorgang kann durch ständige Temperatur- und Druckmessung gesteuert werden.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung erfolgt nach Beendigung der Haltephase kein einfaches Ablassen des Druckes auf den Umgebungsdruck. Der Formling besteht jetzt aus Alpha-Hemihydrat, bei Temperaturen während der Haltezeit von über 160°C ist weiterhin Gamma-Anhydrit vorhanden, das nach Literaturangaben bei sinkender Temperatur wieder in Alpha-Hemihydrat übergeht. Bei sinkendem Druck darf kein Haftwasser und vor allem kein angelagertes Kristallwasser verdampfen. Eine Dampfbildung im Formling muß verhindert werden, da dies eine Gefügestörung nach sich zieht. Außerdem soll das Kristallwasser seine Lage am Alpha-Hemihydrat nicht verändern und auch nicht verdampfen.

Deshalb wird am Ende der Haltezeit, gleich dem Ende der Energiezufuhr durch Dampf, weitere Luft so in den Autoklaven eingegeben, daß der während der Haltezeit gefahrene Druck aus Luft und Dampf erhalten bleibt oder noch erhöht wird.

Dadurch wird bei sinkender Temperatur der Partialdruck Dampf durch Kondensation kleiner, während der Partialdruck Luft bei gleichbleibendem Gesamtdruck ansteigt. Hierdurch kann das im Formling enthaltene Wasser nicht verdampfen. Weiterhin kann sich die im Formling gehaltene Luft nicht ausdehnen, wie dies bei sinkendem Druck der Fall wäre.

Der Druck im Autoklaven ist während der Abkühlungsphase mindestens so hoch zu halten, daß es zu keiner Ausdehnung der im Formling enthaltenen Luft kommt, d. h. mit fallender Temperatur im Formling kann auch der Druck gesenkt werden, da die Luft im Formling durch sinkende Temperatur ebenfalls kontrahiert, d. h. der Außendruck folgt dem Innendruck unter Einhaltung eines Sicherheitszuschlages. Der Formling wird also keinen inneren Spannungen ausgesetzt, die zur Gefügestörung führen. Durch die bei sinkender Temperatur langsam beginnende Hydratation bekommt der Form-

ling allmählich Festigkeit. Die Volumenvergrößerung von 1 % bei Hydratation von Alpha-Hemihydrat zu Dihydrat wird durch die Kontraktion des Haftwassers bei sinkender Temperatur kompensiert.

Experimentell wurde in einem Laborautoklaven mit Kondensatsumpfbefeuerung festgestellt, daß bei einer Temperatur von 60°C im System ohne Schädigung des Formlings der Druck auf Atmosphärendruck reduziert werden kann.

Bei Abkühlung des Systems auf Außentemperatur unter Aufrechterhaltung des Luftdruckes ergaben sich keine höheren Anfangsfestigkeiten. Die im abgekühlten Zustand ermittelten Anfangsfestigkeiten lagen zwischen 40 und 50 kp/cm². Die nach 14 Tagen Luftlagerung ermittelten Festigkeiten lagen über 150 kp/cm² (Ermittlung nach Schnellprüfmethode für Kalksandsteine nach DIN 106).

Zur Untersuchung der großtechnischen Anwendbarkeit wurden im Laborautoklaven Formlinge aus Gips unter Auflast autoklaviert, um festzustellen, ob sich unter Auflast eine Veränderung des Formlings ergibt. Da sich keinerlei Veränderung zeigte, kann die später erforderliche Stapelung der gepreßten Formlinge, genau wie in der Kalksandsteinindustrie üblich, auf sogenannte Härtewagen erfolgen.

Auf der Grundlage dieser experimentell ermittelten guten Ergebnisse wurde dem Gips-Dihydrat vor der Formgebung Sand als Zuschlagstoff beigegeben. Bei einer Mischung von 50% Sand und 50% Gips wurden nach der oben beschriebenen Autoklavierung noch Festigkeiten über 50 kp/cm² festgestellt. Ähnliche Ergebnisse wurden bei Mischungen aus Gips und Aschen, auch Aschen aus Müll- und Klärschlammverbrennungsanlagen, erzielt.

Durch die Erfindung ist es nunmehr möglich geworden, Gips-Dihydrat durch Verpressen und Autoklavieren zu kompaktieren. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich ebenfalls Wandbaustoffe für Innentüren auf einfache Art herstellen. In Ländern mit trockenem Klima lassen sich auch für Außenwände Wandbaustoffe unter Verwendung in der Natur vorkommender Gipse (Dihydrat, auch Anhydrit) auf einfache Art herstellen. Insbesondere in Entwicklungsländern mit natürlichen Gipsvorkommen ergibt sich hier eine kostengünstige Alternative zu Zementsteinen und Kalksandsteinen.

Das erfindungsgemäße Verfahren vereinfacht die Herstellung von Wandbaustoffen.

Es braucht kein Zement oder Kalk mit hohen Investitionskosten und hohen laufenden Kosten gebrannt zu werden, sondern es können aus Naturgipsen (und Sand) durch einfache Verformung und spezielle Autoklavierung Mauersteine hergestellt werden, die ausreichende Festigkeiten aufweisen.

Die Investitionskosten eines Mauersteinwerkes zur Herstellung von Gips-(Sand)steinen, ähnlich einem Kalksandsteinwerk, sind erheblich niedriger.

Es ist weiterhin möglich, Aschen und andere mineralische Abfallstoffe zusammen mit REA-Gips ohne weitere Zusätze zu verpressen, speziell zu autoklavieren und damit mit ausreichender Festigkeit für die Einlagerung in eine Deponie (auch Lärmschutzwand) zu kompaktieren.

Patentansprüche

ydatisierung in feuchtem Zustand zu Formlingen mit 3 bis 20 Masse% Feuchte und Behandlung der Formlinge unter Druck und Temperatur in einem Autoklaven, dadurch gekennzeichnet, daß die Formlinge zu Beginn des Aufheizens im Autoklaven einem vorgegebenen Luftvordruck als Partialdruck Luft ausgesetzt werden und dieser während der gesamten Aufheiz- und Haltezeit sowie bei Beginn und während der Abkühlungsphase durch Zugabe weiterer Luft im Autoklaven so aufrechterhalten wird, daß die durch Teilhydratation des gebildeten Alpha-Hemihydrats entstandene Festigkeit ausreicht, die bei der Resthydratierung auftretenden Kräfte ohne Gefügestörung des Formlings zu kompensieren.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Partialdruck Luft während der Aufheiz- und Haltezeit und während der Abkühlphase noch erhöht wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Partialdruck Luft auf 1 bis 8 bar, vorzugsweise 3 bar, eingestellt wird.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduzierung des Druckes im Autoklaven auf Atmosphärendruck unter Beibehaltung eines Partialdruckes Luft als Sicherheitszuschlag durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck im Autoklaven bis auf Atmosphärendruck in Abhängigkeit von der Innen-Temperatur des Formlings so reduziert wird, daß eine Ausdehnung der Luft im Formling mit Sicherheit vermieden wird.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Restdruck nach Abkühlung des Formlings unter 100°C, vorzugsweise 60°C, abgeblasen wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gips-Dihydrat vor Beginn der Formlingsherstellung mineralische Abfallstoffe zugegeben werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Aschezuschlag in Abhängigkeit von der geforderten Festigkeit des Kompaktgutes und des Kornaufbaus der Asche in Höhe von 20 % bis 80 % vorgenommen wird.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gips-Dihydrat vor Beginn der Formlingsherstellung Sand zugegeben wird, dessen Anteil in Abhängigkeit von der geforderten Festigkeit der Formlinge und vom Kornaufbau des Sandes auf 20% bis 80% festgesetzt wird.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Formlinge nach der Entnahme aus dem Autoklaven und vor der weiteren Verwendung wenigstens zehn Tage an der Luft gelagert werden.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Formlinge während der Lagerung an der Luft feucht gehalten werden.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Formlingstemperatur während der Haltezeit auf 120 bis 200°C, vorzugsweise 140°C, eingestellt

1. Verfahren zum Kompaktieren von Gips-Dihydrat durch Verpressen des Materials vor der De-

wird.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Haltezeit in Abhängigkeit von der angewendeten Temperatur und der Größe der Formlinge auf bis zu zehn Stunden bemessen wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

⑯ The Federal Republic of Germany
⑯ Patent disclosure
⑯ DE 3732281 C2
⑯ Document number P37 32 281.8-45
⑯ Application date: September 25, 1987
⑯ Date entered: April 6, 1989
⑯ Issue of letters patent
⑯ Int. Cl.⁵:
C 04 B 11/02
C 04 B 11/00
C 04 B 11/024
C 04 B 28/14
A 62 D 3/00
German Patent Office publication date: October 18, 1990

Appeals must be made within three months after publication of grant.

- ⑰ Patent holder:
Heinrich Graucob, 3033 Schwarmstedt, DE
⑰ Representative:
Dipl.-Ing. H. Arendt, patent attorney, 3000
Hannover
⑯ Supplement in: P 39 08 964.9
⑰ Inventor: Same as patent holder
⑯ The following publication was used for
determining patent validity: DE 31 17 662
A1
④ A procedure for compacting calcium sulfate and by-product materials with calcium sulfate as
adhesive

DE 3732281 C2

Description

The invention consists of a procedure for compacting calcium sulfate-dihydrate by pressing the material, in a moist condition prior to dehydration, into briquettes with 3-20% mass dampness, and with the subsequent treatment of said briquettes in an autoclave involving pressure and temperature.

Due to increasing prosperity, more and more by-products are appearing on the scene, and they need storing. The regular storage of loose materials is disadvantageous in that materials which are slightly water-soluble will seep out when stored, i.e. the eluate seeps into the underground water. Special precautions must therefore be taken at storage sites to prevent partially-hazardous materials from entering the ground water through elution. Such precautions include either packing the dump site when storing loose waste materials or by compacting the material in question prior to storage. Through compacting, surfaces are compacted, thereby decreasing the possibility of elution down to a bare minimum.

Flue gas desulfurization with calcium results in large quantities of flue gas desulfurization calcium sulfate, also known as REA-calcium sulfate. Said REA calcium sulfate, however, cannot be used by the construction material industry, the cement industry included. Since the conversion of all coal power stations in the Federal Republic to flue gas desulfurization, experts estimate that more than six million tons of REA calcium sulfate are yielded annually, although the construction material industry can absorb only three million tons per year (and this trend is on the decline).

There are also types of REA calcium sulfate which are mixed with so many other materials that they are unsuitable for the manufacture of calcium sulfate construction materials and construction calcium sulfate. Due to the presence of hazardous admixtures, the use of such materials in cement manufacturing is not possible. This particularly applies to the REA Calcium sulfate which is the result of desulfurization at brown coal firing facilities.

When calcium sulfate of this type is stored, some processes are used which involve the use of sand, lime and hydraulic adhesives for purposes of compacting the calcium sulfate in question. In other words, they are used to mix, and then, under compression, to subsequently build the material in question into the storage area. Large quantities of by-products in the form of incineration residue (ash) are yielded as well, with quantities expected to increase by roughly one million tons per annum in the upcoming years. This ash can only be partially used by the construction material industry. Further sales potential is limited because a large portion of the ash cannot be used as it contains hazardous materials, and must therefore be dumped. This especially applies to ash yielded from burning brown coal, at incineration facilities and at sludge incineration facilities.

Modern firing facilities with circulating "fluid beds" (ZWS) and low incineration temperatures (to prevent nitric oxide) result in by-product materials consisting of mixtures of ash and highly-burned calcium sulfate.

All ash of this type must be dumped.

To either compact calcium sulfate or to use it as an adhesive for compacting by-product materials (said calcium sulfate is yielded in the form of dihydrate $[CaSO_4 \cdot 2 H_2O]$), it is generally dehydrated to a hemihydrate according to standard procedures and then subject to dry grinding. Then, the hemihydrate powder is mixed with water, molded into forms and peeled following solidification. Another possibility consists of pressing the semi-hydrate with the water required for dihydrate formation at a pressure of 100-500 atm. According to literature, the result should be hard calcium sulfate masses.

On a basis of the standard procedure used for manufacturing calcium sulfate-concrete, the hemihydrate powder can be mixed with the by-product materials to be compacted, treated with water and then molded into briquettes or pressed.

Calcium sulfate dehydration prior to molding is necessary when standard procedures are involved, but are too expensive for removing by-product materials. Nor are they suitable for the mass production of construction materials.

Various procedures are used for calcium sulfate dehydration, including so-called autoclaving. Dihydrate is converted to hemihydrate in an autoclave by means of steam pressure and temperature. According to technique level, stirring occurs during autoclaving with subsequent dry grinding into powder. The powder then undergoes the usual treatment. In the case of another standard calcium sulfate dehydration procedure (which is similar to the autoclaving procedure used in the calcareous sand industry) the pressed calcium sulfate-hydrite briquette placed in the autoclave is brought up to the temperature required for dehydration. Heat transfer occurs through steam condensation at and in the briquette (capillary condensation). The briquette takes on water, and the air still located in the briquette experiences expansion which corresponds to the increasing temperature.

The calcium sulfate then dehydrates and the crystal water is released. The briquette undergoes structural disturbances as a result of both increasing water quantity (holding water and released crystal water) which expands due to temperature increase, and of air expansion within said briquette.

When the autoclave has been "blown off" (in other words, when pressure has been reduced to atmospheric level), once the dehydration process has been completed, the contact moisture becomes vaporized as briquette temperature is higher than the saturated steam temperature (or vaporization temperature) which is the result of the falling pressure. As the briquette still has no solidity at the end of the dehydration phase (a calcareous sandstone, for example, already has 80% of its firmness at the beginning of blowoff), which indicates a dampness level even higher than that at the beginning of steam treatment, this phase also includes briquette deformation treatment or, in other words, a decrease in firmness through structural disturbance (cracks). As a result of the pressure in the autoclave decreasing simultaneously with the temperature, the air within the briquette expands as the temperature within said briquette is higher than that in the autoclave.

The briquette's heat conductivity resistance prevents a proportionate drop in the briquette/autoclave temperatures. The briquette, which still lacks any firmness during this phase, once again undergoes structural disturbance due to the expanding air.

None of the aforementioned disadvantages can be eliminated by using the procedure for manufacturing briquetted bricks out of calcium sulfate-dihydrate on a basis of DE 31 17 662 A1.

According to the publication materials, a raw mass of briquette dihydrate is pressed while in a damp state, treated hydrothermally at a temperature of up to 473K, transformed and then cooled down. If necessary, the blanks can be dried prior to treatment by the air in the autoclave. After cooling, the briquetted items should have a firmness of 28 N/mm². Due to the aforementioned reasons, structural disturbances will occur by necessity and cannot be prevented when using this procedure.

The purpose of the invention is to develop a procedure which will make it possible for the calcium sulfate yielded from flue gas desulfurization to be compacted without additional admixtures, and then used as both construction and by-product material, but without said calcium sulfate undergoing structural disturbances or losing its original form following dehydration and subsequent hydration (full recrystallization). The invention as solution to this problem is based on the briquette being exposed, at the beginning of the heating process in the autoclave, to existing air admission pressure as partial pressure air, with this being maintained throughout the entire heating and holding period, as well as during the cooling phase, by introducing additional air into the autoclave in such a way that the durability resulting from the partial hydration of the formed alpha-hemihydrate is attained to a sufficient degree, which is compensated by the energy introduced during remaining hydration without causing briquette structural disturbances. Remaining hydration, i.e. the tempering of the briquette under atmospheric conditions over a ten-day period can then take place without structural disturbances to the briquette.

The press pressure used equals 80-400 kp/cm². Prior to pressing, water is added to the calcium sulfate (in the form of dihydrate powder) as both forming potential and density increase when greater quantities of water are added.

In the case of equal dry mass weight, briquette volume decreased with increasing water quantities.

During the experiments, the moisture limit was attained when the moisture level reached 15%. Then there was a sudden change, with the moulding material becoming too damp. Further volume decrease for the same dry mass weight was no longer possible. Moisture indications are based on the contact moisture, not on the dihydrate crystal water.

Preferably, an air admission pressure of 1-8 bar (preferably three bar) will be applied to the briquettes after they have been placed in the autoclave. Steam is then introduced for the heating process. The partial pressure steam in this steam/air mixture equals 2-16 bar, which corresponds to a temperature of 120-200 degrees C.

As a result of the air admission pressure, which increases correspondingly with temperature increases, the air within the briquette (which expands through warming) is pressed together and the expanding contact moisture can enter the released space without destroying the briquette or altering its structure.

In autoclaves with direct steam heating, however, the air located in the steam/air dissolves in condensate and is subsequently removed with the condensate which has accumulated on the bottom.

In this way, the partial-pressure air in the steam/air mixture decreases while, in the case of the unchanging pressure of the steam/air mixture (resulting from the introduction of more steam), the temperature in the autoclave increases.

In the case of lime/sand mixture autoclaving, calcium sulfate hydrosilicate (CHS) is formed as a result of increasing temperature and pressure. In other words, the briquette begins to solidify. The slowly-removed partial pressure air (air discharge over condensate) causes a temperature increase in the autoclave. This is because, under conditions of unchanging pressure resulting from the introduction of additional steam, the partial-pressure steam increases as does the temperature.

The energy caused by air expansion within the briquette (which, in turn, is the result of temperature increase) can be taken in from the already-formed briquette durability (from the CHS phases) with no structural disturbances involved.

However, a briquette made of calcium sulfate-dihydrate experiences no durability in this phase (heating and remaining under the same pressure [holding period]). In addition, crystal water emanates from the dihydrate, which accumulates in the alpha-hemihydrate (literature).

Pursuant to the invention, the air admission pressure as partial pressure is, during the heating and holding periods, either maintained by means of introducing more air into the autoclaves, or actually increased in order to either compensate for air loss (air solution in the condensate) or to bring about an increase in partial pressure air.

In this way, a rise in temperature resulting from increasing partial-pressure steam is avoided.

As a result, the briquette is not subject to the stress resulting from the expanding air within it which, in turn, results from increasing temperature. This is because the increasing external pressure prevents the heat expansion of the air within the briquette. As a result, no structural disturbances occur. This process can be controlled by means of continuous temperature-and-pressure measurements.

On account of yet another invention characteristic, no simple easing of pressure on account of environmental pressure occurs after the holding phase has been completed. By this time, the briquette consists of alpha-hemihydrate and, in addition, gamma-anhydrite is present during the hardening period when the temperature is greater than 160 degrees C and which, according to literature, is converted into alpha-hemihydrate once again when the temperature decreases. No contact moisture, and in particular no accumulated crystal water, may be vaporized when pressure is decreasing. Steam formation within the briquette must be prevented as this results in structural disturbances. In addition, the crystal water should not change its state on the alpha-hemihydrate, nor should it be vaporized.

Therefore, at the end of both the holding period and the energy input (by means of steam), additional air is to be introduced to the autoclave in such a way that the pressure and air traveling from the air and steam is either kept at a constant level or increased.

In this way, the partial-pressure steam will, when the temperature is decreasing, diminish through condensation while the partial pressure air will, with unchanging total pressure, increase. In this way, the water within the briquette cannot vaporize. In addition, the air within the briquette cannot expand, as would be the case if the pressure were decreasing.

During the cooling phase, pressure in the autoclave is to be maintained at a level at least high enough to prevent air expansion within the briquette. In other words, when the temperature within the briquette decreases, pressure can be lowered also, as the air within the briquette contracts due to lowering temperature. This means that external pressure follows internal pressure when an increased factor of safety admixture is retained. In addition, the briquette is not subject to any internal stress, which would result in structural disturbance. The briquette gradually acquires its durability through the slowly-commencing hydration process when the temperature is lowered. The 1% volume increase occurring when alpha-hemihydrate is hydrated to dihydrate is compensated through holding water contraction under conditions of decreasing temperatures.

An experiment involving the use of a laboratory autoclave with condensate sump heating determined that at a system temperature of 60 degrees C pressure can be reduced to the atmospheric level without briquette damage occurring.

No increased initial durabilities occurred as a result of maintaining air pressure when the system was cooled down to environmental temperature. The initial durabilities determined in the cooled condition were between 40-50 kp/cm². Durabilities determined after 14 days of air storage were greater than 150 kp/cm² (determination was based on the calcareous sandstone quick-test method pursuant to DIN 106).

To test large-scale technical applicability, calcium sulfate briquettes were autoclaved under load in a laboratory autoclave. This was carried out to determine whether briquette changes would occur under load conditions. No changes were detected, meaning that the subsequently required piling of the pressed briquettes, which is standard practice in the calcareous sandstone industry, can be carried out on so-called "hardness scales".

On a basis of these favorable experimental results, sand was added to the calcium sulfate dihydrate as an admixture prior to molding. A mixture of 50% sand and 50% calcium sulfate based on the autoclaving described above resulted in durabilities of greater than 50 kp/cm². Similar results were obtained from calcium sulfate/ash mixtures, including ash from garbage and sludge incineration facilities.

The invention has made it possible to compact calcium sulfate-dihydrate through pressing and autoclaving. With the invention-based procedure, wall construction materials for interior walls can be easily manufactured. In countries with dry climates, wall construction materials for external walls can be manufactured easily by using the calcium sulfate (dihydrate, anhydrite) found in local environments. In particular, developing nations possessing natural calcium sulfate reserves now have a cost-effective alternative to cement and calcareous sandstones.

The invention-based procedure simplifies the construction of wall construction materials as well.

It is not necessary to burn cement or lime, which involves high investment costs and high continuous costs. Instead, bricks with sufficient durability can be manufactured from natural calcium sulfate (and sand) by means of simple forming and special autoclaving.

The investment costs for a brick works or calcareous sandstone works in regard to manufacturing calcium sulfate (sandstone) are considerably lower.

In addition, it is possible to press ash and other mineral materials together with REA-calcium sulfate (with no extra additives involved), subject it to special autoclaving and then to compact it with sufficient durability for deposit at a dumping site (also noise protection dam).

Patent claims

1. A process for compacting calcium sulfate-dihydrate by pressing the material, prior to dehydration, into briquettes with moisture mass of 3-20%, with subsequent treatment of sand briquettes under pressure and temperature in an autoclave, characterized by the fact that the briquettes undergo a prior air admission pressure as partial pressure air at the beginning of heating in the autoclave. This process is arranged and maintained, during the entire heating and holding period, as well as at the beginning of and during the cooling phase, by means of introducing additional air in the autoclave, and is done so in such a way that durability occurs as a result of partial hydration of the formed alpha-hemihydrate, and with said durability undergoing no briquette structural disturbances, and being compensated by the resulting strength.
2. A process pursuant to claim one, characterized by the fact, that the partial pressure air is increased during the heating and holding periods and during the cooling phase as well.
3. A process pursuant to claim one, hereby acknowledged that partial pressure is set at 1-8 bar, but preferably at three bar.
4. A process pursuant to one or more of items 1-3, characterized by the fact that pressure reduction in the autoclave down to atmospheric level is conducted, with the retention of a partial pressure air as safety admixture.
5. A process based on one or more of claims 1-4, characterized by the fact that pressure in the autoclave, down to atmospheric pressure level, in connection with the briquette internal temperature, is reduced in such a way that prevention of air-expansion within the briquette is guaranteed.
6. A process based on one or more of claims 1-5, characterized by the fact that the remaining pressure will be eliminated once the briquette has been cooled down to below 100 degrees C, preferably 60 degrees C.
7. A process based on one or more of claims 1-6, characterized by the fact that mineral waste materials will be added to the calcium sulfate dihydrate prior to the beginning of briquette manufacturing.
8. A process based on claim 7, characterized by the fact that an ash admixture will be used in connection with the required durability of the compact product and of the grain synthesis, of the ash, in quantities of 20-80%.

9. A process based on one or more of claims 1-8, characterized by the fact that sand will be added to the calcium sulfate dihydrate prior to the beginning of briquette manufacture, with the portion of said sand being based on required briquette durability and on the grain synthesis of said sand being 20-80%.

10. A process based on one or more of items 1-9, characterized by the fact that the briquettes will be air-stored for at least ten days following removal from the autoclave but prior to further use.

11. A process based on one or more of items 1-10, characterized by the fact that the briquettes are to be kept damp during air storage.

12. A process based on one or more of item 1-22, characterized by the fact that briquette temperature during holding period will equal 120-200 degrees C, preferably 140 degrees C.

13. A process based on one or more of items 1-12, characterized by the fact that the holding period will be up to ten hours, depending on the temperature used and briquette size.